

Document 4/
(JPA-5-32830)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32830

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C Q	7107-4 J		
C 0 8 J 5/00	C E S	9267-4 F		
C 0 8 K 3/22	K E C	7167-4 J		
C 0 8 L 23/00	L C N	7107-4 J		
53/02	L L Y	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-208418

(22) 出願日 平成3年(1991)7月25日

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 瀬沼 昭高

神奈川県横浜市神奈川区斉藤分町21-3

(72) 発明者 安田 伸男

神奈川県横浜市栄区東上郷町48-22

(72) 発明者 野田 功

神奈川県横須賀市桜ヶ丘2-9-11

(74) 代理人 弁理士 萆 経夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物および成形品

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン100重量部に水酸化マグネシウム5～450重量部を配合した合計量100重量部に、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマー0.1～100重量部およびポリオレフィン変性ポリシロキサン0.01～100重量部を配合した難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物、およびそれから得られる成形品。

【効果】 本組成物は白化防止性、加工性、難燃性にすぐれ、電線・ケーブル等の絶縁層またはシース層、その他各種成形品の材料として好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン100重量部に水酸化マグネシウム5～450重量部を配合した合計量100重量部に、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマー0.1～100重量部およびポリオレフィン変性ポリシロキサン0.01～100重量部を配合したことを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物から製造された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物および成形品に関する。さらに詳しくは、本発明は燃焼時にハロゲン系ガス等の有毒ガスの発生がなく、かつ表面が白化することのない、電線・ケーブルの絶縁層やシース層、その他各種成形品に成形性よく加工することのできる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物およびそれから製造された成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 電線・ケーブルの絶縁層やシース層の材料として電気絶縁特性にすぐれたポリオレフィン系樹脂が多く用いられるが、最近高度の難燃性が要求されるようになり、例えばUL規格においてはV-1ないしV-0という高度の難燃度が要求されている。有機ハロゲン化合物等の難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤または塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン等をポリオレフィンに配合して難燃化することができるが、燃焼時に火垂れが生じたり、燃焼時の発煙量が多かったり、燃焼時に有毒ガスが発生したり、金属の腐蝕性がある等の欠点があった。

【0003】 これらの欠点を解決するため、金属水酸化物をポリオレフィン樹脂に配合する方法が提案され、水酸化アルミニウムがコスト安いと最初使用されたが、分解温度が170～190℃と低く、分解により水を発生するので、成形品の中および表面に発泡を生じ、成形品の性能を悪化させ、また、難燃度V-1ないしV-0を達成するには60～65重量%という高配合率にしなければならぬ問題があった。これに対し、水酸化マグネシウムは、分解温度が360℃近辺と水酸化アルミニウムに比べ非常に高く、成形品の製造中に発泡を起こしにくいので、NTTの洞道内にて使用する光ケーブル、PECケーブル等のシース層用難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の難燃剤として使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ポリオレフィンに水酸化マグネシウム配合した難燃性樹脂組成物から製造した成形品はすぐれた性質を有するものの、表面が白化する欠点がある。この白化現象は水酸化マグネシウムが洞道内における高温度、高温雰囲気で大気中のCO₂を吸着しヒドロキシ炭酸マグネシウム(MgCO₃・Mg

2

(OH)₂)の白色物質を生成することに起因する。白化現象が起こると、外観が損なわれるだけでなく、耐アーキ性、絶縁性、機械的特性等が低下するため、これらの欠点の改善が強く要望されている。また、ポリオレフィンに水酸化マグネシウムを配合すると、成形性が悪化するため、その改善も要望されている。

【0005】 このような状況に鑑み、本発明は炭酸ガスと水による化学反応性白化を生じない電線・ケーブル等の絶縁層またはシース層、その他各種成形品を成形性よく加工することのできる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の提供を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ポリオレフィンと水酸化マグネシウムからなる難燃性樹脂組成物からの成形品の表面白化を防止し、成形性を改善するため、該組成物に各種ポリマーを配合して実験を行ったところ、2種類の特定のポリマーを配合した場合に上記課題が解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0007】 すなわち、本発明は、ポリオレフィン100重量部に水酸化マグネシウム5～450重量部を配合した合計量100重量部に、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマー0.1～100重量部およびポリオレフィン変性ポリシロキサン0.01～100重量部を配合したことを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0008】 本発明はさらに、上記難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物から製造された成形品にも関する。本発明において成形品とは特に制限しないが、電線・ケーブルの絶縁層やシース層、その他各種成形品を意味する。

【0009】 本発明において使用されるポリオレフィンとは、エチレンまたはプロピレンを主成分とする重合体である。エチレン系重合体としては、高圧法ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-α-オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられ、プロピレン系重合体としては、通常チーグラ-ナッタ型触媒など公知のα-オレフィンの立体規則性触媒を用いて、プロピレンを重合して得られるプロピレン単独重合体またはプロピレンを主成分として、プロピレンと他のα-オレフィン、例えばエチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などとのランダム共重合体であり、具体的には、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1三元共

重合体などを挙げるができる。

【0010】本発明における水酸化マグネシウムとは難燃剤として一般に用いられているものなら任意のものが使用できるが、平均粒子径が0.1~15 μ m、好適には0.5~3 μ mのものであり、BET法による比表面積が1ないし20m²/g、好適には3ないし8m²/gのものである。市販の水酸化マグネシウムは予めステアリン酸ソーダ、ラウリルスルホン酸ソーダ等の界面活性剤で表面処理されており、分散性および流動性の向上が図られている。水酸化マグネシウムのポリオレフィン樹脂100重量部に対する配合量は5~450重量部であり、好適には70~190重量部である。水酸化マグネシウムの配合量が5重量部以下であると難燃性の付与効果がなく、また450重量部以上であると成形品の加工において流動性低下を来し、成形品の剛性、寸法安定性、衝撃強度等が低下し望ましくない。

【0011】本発明において水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーとは、スチレンとブタジエンをアニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、ラジカル重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法等で共重合したブロックコポリマーを水素添加してポリマー鎖中の不飽和二重結合をなくしたポリマーであり、例えばタブレンA（旭化成工業製：スチレン-ブタジエン直鎖ブロックコポリマー）、ソルブレンT-411（日本エラストマー製：スチレン-ブタジエンブロックコポリマー）、クレイトンD-1101（シェル化学製：スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー）等を水素添加したものであり、好ましくはタフテック（旭化成工業製）やクレイトンG（シェル化学製）、ラバロン（三菱油化製）等である。また、上記において、スチレンの一部は α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第三ブチルスチレン等で置換されていてもよく、ブタジエンの一部はイソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等で置換されていてもよい。このような例にはSEBSと一般に呼称されているスチレンブロック-エチレンブロック-ブテン-1ブロック-スチレンブロックからなる共重合体があり、これも好ましい。

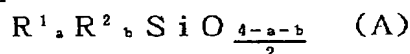
【0012】水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーの使用量は、ポリオレフィン100重量部に水酸化マグネシウム5~450重量部を配合した合計量100重量部に対して0.1~100重量部である。この場合、水酸化マグネシウムの添加量が少ないときは、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーの添加量は比較的少なくてよく、多量に添加する必要はないが、水酸化マグネシウムの添加量が多いときは、比較的少量に添加する必要がある。また、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーの添加量が0.1重量部以下であると炭酸ガスによる白化防止効果がなく、100重量部以上になると機械的強度、加工性が悪化し望ま

しくない。

【0013】本発明において用いられるポリオレフィン変性ポリシロキサンとは、分子内にポリオレフィン単位とポリシロキサン単位を有する共重合体であり、ポリオレフィン系樹脂とオルガノポリシロキサンとを加熱混練し、両者をグラフトして得た混練物が代表的なものであり、これらの製法については、本発明者等による先の出願である特願昭63-42218号、同63-107616号、同63-150118号、同63-207221号、同63-215972号、同63-305185号、特願平1-154699号、同1-54700号、同2-171142号等に詳細に説明されている。

【0014】ポリオレフィン変性ポリシロキサンの一方の成分であるポリオレフィン系樹脂としては上にポリオレフィンの例として挙げたものが例示できる。また、他方の成分であるオルガノポリシロキサンとしては、例えば次式(A)：

【化1】



(式中、R¹は脂肪族不飽和基、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、アクリル基、メタクリル基を表し、R²は脂肪族不飽和基を含まない非置換または置換1価炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基等の芳香族炭化水素基、シクロヘキシル基、シクロブチル基等の脂環式炭化水素基を表し、aおよびbは次の条件：0<a<1、0.5<b<3、1<a+b<3を満たす数値を表す)で表されるものである。官能基含有オルガノポリシロキサンの例としては、ビニルメチル-ジメチルポリシロキサン、ビニルメチル-フェニルメチル-ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0015】ポリオレフィン変性ポリシロキサンの使用量は、ポリオレフィンと水酸化マグネシウムとの合計量100重量部に対して、0.01~100重量部である。この場合、水酸化マグネシウムの添加量が少ないときは、ポリオレフィン変性ポリシロキサンの添加量は比較的少なくてよく、多量に添加する必要はないが、水酸化マグネシウムの添加量が多いときは、比較的少量に添加する必要がある。また、ポリオレフィン変性ポリシロキサンの添加量が0.01重量部以下であると加工性の改良が認められず、100重量部以上になると機械的強度、加工性が悪化し望ましくない。

【0016】また、全組成物100重量%中の水酸化マグネシウムの含有量は約5ないし約70重量%であることが望ましい。これは、5重量%以下であると難燃性効果が得られず、70重量%以上であると加工性、機械的特性が悪化し望ましくないことによる。

【0017】本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物には樹脂組成物に慣用の各種補助資材を配合することができる。この補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、カーボンブラック、架橋剤、滑剤、加工性改良剤、帯電防止剤などがある。

【0018】本発明の組成物は、ポリオレフィンに、水酸化マグネシウム、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、ポリオレフィン変性ポリシロキサンとの配合成分を同時に、またはそれぞれを組み合わせ前後して、所望により上記各種補助資材を加えて、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、二軸押出機、ブスコニーダー、ヘンシェルミキサー、ロールニーダー等を用いる通常の混練法で製造できる。各成分の混合順序は任意でよく、酸化防止剤、架橋剤、帯電防止剤等の微量添加成分は予めポリオレフィン、特にEVA、EEA等との高濃度マスターバッチを製造し、添加してもよい。得られた難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物は射出成形法、押出成形法、回転成形法、圧縮成形法等によって各種成形品を得ることができる。

【0019】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を体现するものは本発明の範囲内に包含される。なお、以下の実施例において部および%はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

【0020】以下の実施例における成形品の試験は、シートを圧縮成形機で作製し、これから試験片を作製して以下の試験法で実施した：

〔炭酸ガス白化試験法および評価法〕約0.125m³（一辺が50cmの立方体）のガラス板製チャンパー中にJISK 6760で規定された方法に従って製造したダンベル試験片を吊るし、室温（外気温度に追従）状態で、炭酸ガスを湿度90%RH以上となるように水中に潜らせて、パイプで上記チャンパー中に流入させ、試験片と水分を含んだ炭酸ガス流を接触させ、その重量増加率を測定した。

〔加工性〕加工性の度合いとしてメルトインデックス(MI)とフローインデックス(FI)の値を示したが、JISK 6760のメルトフローレートの試験方法において、MIは190℃、荷重2.16kgで測定した値、FIは190℃、荷重21.6kgで測定した値であり、いずれも単位はg/10分である。

〔難燃性〕JISK 7201に従って酸素指数で表示した。

【0021】実施例1

65%水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物(MI=0.064, FI=14.8, 日本ユニカー製, 商品名: WB-261) 100部に対し、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーとしてスチレン-エチレン-ブテン-1-スチレンブロック共重合体(SE

BS) (三菱油化製, 商品名: ラバロン5301C) 8部、ポリエチレン成分50%とビニルメチル-ジメチルポリシロキサン成分50%とからなるポリエチレン変性ポリシロキサン(日本ユニカー製, 商品名: シルグラフト250) 2部をバンパリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.25および39.8であり、加工性は良好であった。混練後造粒してペレットを得た。このペレットを熱プレス成形機により150℃、100kg/cm²、3分間成形することにより得られた厚さ1mm、縦150mm、横180mmのシートから白化試験のためのダンベル試験片を打ち抜いた。

【0022】CO₂による試験片重量増加率1.0%に要する日数は19日であった。これは促進試験であり、地上の炭酸ガス濃度である0.03%において同一重量増加率を達成する日数に換算すると3500日であり、炭酸ガスによる白化に対しては十分効果があることを示す。目視による表面白化現象の観察も、部分的に白化物質が発生するのに要する日数は10日であり、試験片に全面的に白化現象が発生する日数は23日であった。これも地上における日数に換算するとそれぞれ800日および3800日となり、長期間白化現象が抑制されることを示す。また、酸素指数は31であり、難燃性は良好だった。

【0023】実施例2

65%水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物(MI=0.064, FI=14.8, 日本ユニカー製, 商品名: WB-261) 100部に対し、SEBS(三菱油化製SEBS, 商品名: ラバロン5301C) 8部、エチレン-アクリル酸エチル(EEA)成分50%とビニルメチル-ジメチルポリシロキサン成分50%とからなるEEA変性ポリシロキサン(日本ユニカー製, 商品名: シルグラフト310) 2部をバンパリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.27および40.5であり、加工性は良好であった。また、白化防止性および難燃性については実施例1とほぼ同等の効果が得られた。

【0024】実施例3

65%水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物(MI=0.064, FI=14.8, 日本ユニカー製, 商品名: WB-261) 100部に対し、SEBS(三菱油化製SEBS, 商品名: ラバロン5301C) 8部、エチレン-酢酸ビニル(EVA)成分50%とビニルメチル-ジメチルポリシロキサン成分50%とからなるEVA変性ポリシロキサン(日本ユニカー製, 商品名: シルグラフト150) 2部をバンパリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.26および38.8であり、加工性は良好であった。また、白化防止性および難燃性については実施例1とほぼ同等の効果が得られた。

7

【0025】比較例1

65%水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物(MI=0.064, FI=14.8, 日本ユニカー製, 商品名:WB-261)100部に対し、SEBS(三菱油化製SEBS, 商品名:ラバロン5301C)8部をバンパリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.18および36.3であり、加工性は悪く、酸素指数30で難燃性が低かった。

【0026】比較例2

65%水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物(MI=0.064, FI=14.8, 日本ユニカー製, 商品名:WB-261)100部に対し、ポリエチレン成分50%とビニルメチルジメチルポリシロキサン成分50%とからなるポリエチレン変性ポリシロキサン(日本ユニカー製, 商品名:シルグラフト250)2部をバ

8

ンパリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.078および16.8であり、加工性は悪く、CO₂による試験片重量増加率1.0%に要する日数は10日であり、白化防止性が低かった。

【0027】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物は、水素添加スチレン-ブタジエンブロックコポリマーおよびポリオレフィン変性ポリシロキサンを配合しているので、水酸化マグネシウムを含有するにもかかわらず、白化防止性、加工性にすぐれ、かつ難燃性もさらに改良されたものである。従って、本発明の樹脂組成物は白化防止性および難燃性が特に要求される電線・ケーブル等の絶縁層またはシース層、その他各種成形品を高い成形性で与える材料である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 53/02	LLZ	7142-4J		
83/10	LR Y	8319-4J		
H01B 3/44		P 9059-5G		
// H01B 7/34		B 7244-5G		
C08L 23:00		7107-4J		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-032830

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08J 5/00
C08K 3/22
C08L 23/00
C08L 53/02
C08L 53/02
C08L 83/10
H01B 3/44
// H01B 7/34
C08L 23:00

(21)Application number : 03-208418

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1991

(72)Inventor : SENUMA AKITAKA
YASUDA NOBUO
NODA ISAO

(54) FLAME-RETARDING POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND MOLDING THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition excellent in whitening resistance, processability and flame retardancy and desirable as the material of insulation layers or sheath layers of wires and cables and the material of other various moldings.

CONSTITUTION: A flame-retarding polyolefin resin composition prepared by adding 0.1-100 pts.wt. hydrogenated styrene/butadiene block copolymer and 0.01-100 pts.wt. polyolefin-moldified polysiloxane to 100 pts.wt. total of a mixture prepared by adding 5-450 pts.wt. magnesium hydroxide to 100 pts.wt. polyolefin; and a molded product prepared therefrom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3051211

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fire-resistant polyolefine system resin constituent characterized by blending the hydrogenation styrene-butadiene block copolymer 0.1 - the 100 weight sections, and the polyolefine denaturation polysiloxane 0.01 - the 100 weight sections with the total quantity 100 weight section which blended a magnesium hydroxide 5 - the 450 weight sections with the polyolefine 100 weight section.

[Claim 2] Mold goods manufactured from the fire-resistant polyolefine system resin constituent according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a fire-resistant polyolefine system resin constituent and mold goods. This invention relates to the mold goods manufactured from a fire-resistant polyolefine system resin constituent and it processible into the insulating layer, the sheath layer, and the other various mold goods of the electric wire and cable which there is no generating of toxic gases, such as halogen system gas, at the time of combustion, and a front face does not milk with a sufficient moldability in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many polyolefine system resin which was excellent in the electrical insulating characteristic as an ingredient of the insulating layer of an electric wire and a cable or a sheath layer is used, advanced fire retardancy comes to be required recently, for example, whenever [of V-1 thru/or V-0 / advanced fire retardancy] is demanded in UL. Although flameproofing of fire-resistant assistants, such as flame retarders, such as an organic halogenated compound, and an antimony trioxide, or vinyl chloride resin, the chlorinated polyethylene, etc. could be blended and carried out to polyolefine, the fire lappet arose at the time of combustion, there was much volume of smoke outbreak at the time of combustion, the toxic gas occurred at the time of combustion, and there was a fault, like there is corrosive [metaled].

[0003] in order to solve these faults, the approach of blending a metal hydroxide with polyolefin resin proposes — having — an aluminum hydroxide — cost — since it is cheap Although used first, decomposition temperature was as low as 170–190 degrees C, since water was generated by decomposition, foaming was produced on the inside of mold goods, and a front face, and the engine performance of mold goods was worsened, and for attaining V-1 thru/or V-0 whenever [fire-resistant], it had to be made the rate of high combination of 60 – 65 % of the weight, and there was a problem. On the other hand, decomposition temperature of a magnesium hydroxide is very high compared with nearly 360 degrees C and an aluminum hydroxide, and it has been used during manufacture of mold goods as a flame retarder of fire-resistant polyolefine system resin constituents for sheath layers, such as an optical cable which is that of a pile and uses foaming for a lifting in the telephone tunnel of NTT, and a PEC cable.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the mold goods manufactured to polyolefine from the flame-retardant-resin constituent which carried out magnesium-hydroxide combination have the outstanding property, they have the fault which a front face milks. For this albinism, a magnesium hydroxide is CO₂ in atmospheric air in the high humidity in a telephone tunnel, and an elevated-temperature ambient atmosphere. It originates in adsorbing and generating the white matter of a hydronalium oxy-magnesium carbonate (MgCO₃ and Mg₂ (OH)). If albinism happens, since arc resistance, insulation, a mechanical property, etc. fall, an appearance is not only spoiled, but the improvement of these faults is demanded strongly. Moreover, if a magnesium hydroxide is blended with polyolefine, since a moldability will get worse, the improvement is also demanded.

[0005] In view of such a situation, this invention offers a technical problem the fire-resistant polyolefine system resin constituent into which an insulating layer or a sheath layer, and other various mold goods, such as carbon dioxide gas, and an electric wire, a cable which do not produce the chemical reactivity milkiness by water, are processible with a sufficient moldability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] When he experimented on this constituent by blending various polymers, and two kinds of specific polymers were blended, he completed [in order that this invention person etc. might prevent surface milkiness of the mold goods from the flame-retardant-resin constituent which consists of polyolefine and a magnesium hydroxide and might improve a moldability,] header this invention for the above-mentioned technical problem being solvable.

[0007] That is, this invention relates to the fire-resistant polyolefine system resin constituent characterized by blending the hydrogenation styrene-butadiene block copolymer 0.1 – the 100 weight sections, and the polyolefine denaturation polysiloxane 0.01 – the 100 weight sections with the total quantity 100 weight section which blended a magnesium hydroxide 5 – the 450 weight sections with the polyolefine 100 weight section.

[0008] This invention relates also to the mold goods manufactured from the above-mentioned fire-resistant polyolefine system resin constituent further. Although especially mold goods are not restricted in this invention, the insulating layer, the sheath layer, and the other various mold goods of an electric wire and a cable are meant.

[0009] The polyolefine used in this invention is a polymer which uses ethylene or a propylene as a principal component. as an ethylene system polymer — high pressure produced polyethylene and a line — low density polyethylene (LLDPE) — A super-low-density-polyethylene (VLDPE) and ethylene-alpha olefin copolymer, An ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-acrylic-acid copolymer, An ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-methyl-acrylate copolymer, An

ethylene-methyl-methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer (EEA), An ethylene-ethyl methacrylate copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, etc. are mentioned. As a propylene system polymer Usually, the propylene homopolymer or propylene obtained by carrying out the polymerization of the propylene is used as a principal component using stereoregularity catalysts of a well-known alpha olefin, such as a Ziegler Natta catalyst. It is a random copolymer with a propylene, other alpha olefins, for example, ethylene, butene-1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, etc. Specifically, a propylene homopolymer, ethylene propylene rubber, a propylene-butene-1 copolymer, an ethylene-propylene-butene-1 ternary polymerization object, etc. can be mentioned.

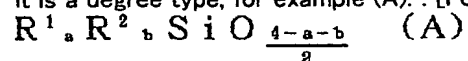
[0010] a specific surface area according [although the thing of arbitration can be used if the magnesium hydroxide in this invention is generally used as a flame retarder, 0.1-15 micrometers of mean particle diameter are a 0.5-3-micrometer thing suitably, and] to a BET adsorption method — 1 thru/or 20m² / g — it is the thing of 3 thru/or 8m² / g suitably. Surface treatment of the commercial magnesium hydroxide is beforehand carried out with surfactants, such as sodium stearate and lauryl sulfonic-acid soda, and dispersibility and fluid improvement are achieved. The loadings to the polyolefin resin 100 weight section of a magnesium hydroxide are the 5 - 450 weight section, and are the 70 - 190 weight section suitably. With the loadings of a magnesium hydroxide being below 5 weight sections, there is no fire-resistant grant effectiveness, and a fluid fall is caused in processing of mold goods as they are more than the 450 weight sections, and the rigidity of mold goods, dimensional stability, impact strength, etc. fall and are not desirable.

[0011] In this invention with a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer Styrene and a butadiene An anionic polymerization method, a cationic polymerization method, a coordination polymerization method, It is the polymer which hydrogenated the block copolymer copolymerized by the radical polymerization method, the solution polymerization method, the emulsion polymerization method, etc., and lost the partial saturation double bond in a polymer chain. For example, TAPURENA (Asahi Chemical Industry make: styrene-butadiene straight chain block copolymer) Solpren T-411 (the product made from a Japanese elastomer: styrene-butadiene block copolymer), Clayton D-1101 (the product made from shell chemistry: styrene-butadiene-styrene block copolymer) etc. is hydrogenated, and they are a tough tech (Asahi Chemical Industry make), Clayton G (product made from shell chemistry), RABARON (Mitsubishi Petrochemical make), etc. preferably. Moreover, in the above, a part of styrene may be permuted with alpha methyl styrene, vinyltoluene, p-tertiary butyl styrene, etc., and some butadienes may be permuted by the isoprene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, etc. There is a copolymer which becomes such an example from the styrene block-ethylene block-butene-1 block-styrene block generally called SEBS, and this is also desirable.

[0012] The amount of the hydrogenation styrene-butadiene block copolymer used is the 0.1 - 100 weight section to the total quantity 100 weight section which blended a magnesium hydroxide 5 - the 450 weight sections with the polyolefine 100 weight section. In this case, when there are few additions of a magnesium hydroxide, there may be comparatively few additions of a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer, and it is not necessary to add so much but, and when there are many additions of a magnesium hydroxide, it is necessary to add comparatively so much. Moreover, if there is no milkiness prevention effectiveness according that the addition of a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer is below the 0.1 weight section to carbon dioxide gas and it becomes more than the 100 weight sections, a mechanical strength and workability get worse and are not desirable.

[0013] With the polyolefine denaturation polysiloxane used in this invention It is the copolymer which has a polyolefine unit and a polysiloxane unit in intramolecular. The kneading object which carried out heating kneading of polyolefine system resin and the organopolysiloxane, carried out the graft of both and obtained them is typical. About these processes Japanese Patent Application No. No. 42218 [63 to], 63-107616 which are application of the point by this invention person etc., It is explained to 63-150118, 63-207221, 63-215972, 63-305185, Japanese Patent Application No. No. 154699 [one to], 1-54700, 2-171142, etc. at the detail.

[0014] What was mentioned as an example of polyolefine above as polyolefine system resin which is one component of a polyolefine denaturation polysiloxane can be illustrated. Moreover, as organopolysiloxane which is the component of another side, it is a degree type, for example (A). : [Formula 1]



the inside of a formula, and R1 — an aliphatic series partial saturation radical, for example, a vinyl group, an allyl group, and an isopropenyl radical — An acrylic radical and an methacrylic radical are expressed and it is R2. Unsubstituted or the permutation monovalent hydrocarbon radical which does not contain an aliphatic series partial saturation radical, For example, aliphatic hydrocarbon radicals, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, and a hexyl group, A phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, a mesityl radical, benzyl, alicyclic hydrocarbon radicals, such as aromatic hydrocarbon radicals, such as a phenethyl radical and a styryl radical, a cyclohexyl radical, and cyclo butyl, — expressing — a and b — the following condition: 0 < a — < — 1 and 0.5 — < — the numeric value with which b < 3 and 1 < a+b < 3 are filled — expressing — it is expressed. Vinyl methyl-dimethylpolysiloxane, vinyl methyl-phenylmethyl-dimethylpolysiloxane, etc. are mentioned as an example of functional-group content organopolysiloxane.

[0015] The amount of the polyolefine denaturation polysiloxane used is the 0.01 - 100 weight section to the total quantity 100 weight section of polyolefine and a magnesium hydroxide. In this case, when there are few additions of a magnesium hydroxide, there may be comparatively few additions of a polyolefine denaturation polysiloxane, and it is not necessary to add so much but, and when there are many additions of a magnesium hydroxide, it is necessary to add comparatively so much. Moreover, if amelioration of workability is not accepted that the addition of a polyolefine denaturation polysiloxane is below the 0.01 weight section but it becomes more than the 100 weight sections, a mechanical strength and workability get worse and are not desirable.

[0016] Moreover, as for the content of the magnesium hydroxide in [all] 100 % of the weight of constituents, it is desirable that they are about 5 thru/or about 70 % of the weight. Fire-resistant effectiveness is not acquired as it is 5 or less % of the weight,

but workability and a mechanical property get worse that it is 70 % of the weight or more, and this is because it is not desirable. [0017] The various auxiliary materials of the common use to a resin constituent can be blended with the fire-resistant polyolefine system resin constituent of this invention. As these auxiliary materials, there are a stabilizer, an anti-oxidant, a bulking agent, a coloring agent, carbon black, a cross linking agent, lubricant, a workability amelioration agent, an antistatic agent, etc.

[0018] The constituent of this invention gets mixed up the combination component of a magnesium hydroxide, a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer, and a polyolefine denaturation polysiloxane in polyolefine combining coincidence or each, adds the various above-mentioned auxiliary materials by request, and can manufacture them by the usual kneading method using a Banbury mixer, a pressurized kneader, a twin screw extruder, a BUSUKO kneader, a Henschel mixer, a roll kneader, etc. The mixed sequence foreword of each component is arbitrary, and good, and minute amount addition components, such as an antioxidant, a cross linking agent, and an antistatic agent, may manufacture a high concentration masterbatch with polyolefine, especially EVA, EEA, etc. beforehand, and may add. The obtained fire-resistant polyolefine system resin constituent can obtain various mold goods by the injection-molding method, the extrusion method, the rotational casting method, compression forming, etc.

[0019]

[Example] Next, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples and a body present **** thing is included within the limits of this invention in the technical thought of this invention. In addition, in the following examples, the section and % mean weight section and weight %, respectively.

[0020] The trial of the mold goods in the following examples produces a sheet with a compacting machine. It is JIS in the chamber made from a glass plate of 3 (cube whose one side is 50cm) 0.125m of :[carbon-dioxide-gas milkiness examining method and appraisal method] abbreviation which produced the test piece from now on and was carried out by the method of examining the following. K Hang the dumbbell specimen manufactured according to the approach specified by 6760, and In the state of a room temperature (it follows in footsteps of an OAT), dive carbon dioxide gas underwater so that it may become 90% more than of humidity RH, and it was made to flow into the above-mentioned chamber in a pipe, the carbon-dioxide-gas style containing a test piece and moisture was contacted, and the weight rate of increase was measured.

[Workability] It is JIS although the value of a melt index (MI) and a flow index (FI) was shown as a degree of workability. K In the test method of the melt flow rate of 6760, it is the value which measured MI by 190 degrees C and 2.16kg of loads, and the value which measured FI by 190 degrees C and 21.6kg of loads, and all of a unit are g / 10 minutes.

[Fire retardancy] JIS K According to 7201, it displayed by the oxygen index.

[0021] It is a hydrogenation styrene-butadiene block copolymer to the 165% magnesium-hydroxide content polyethylene constituent (MI=0.064, FI=14.8, Nippon Unicar make, trade name:WB-261) 100 of examples section. The styrene-ethylene-butene-1-styrene block-copolymer (SEBS) (Mitsubishi Petrochemical make trade name: RABARON 5301C) 8 section and the polyethylene denaturation polysiloxane (Nippon Unicar make trade name: sill graft 250) 2 section which consists of 50% of polyethylene components and 50% of vinyl methyl-dimethylpolysiloxane components were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer. MI and FI(s) of this kneading object were 0.25 and 39.8, respectively, and workability was good. It corned after kneading and the pellet was obtained. The dumbbell specimen for a milkiness trial was pierced from 1mm in thickness obtained by fabricating 150 degrees C of 100kg/cm² of this pellet for 3 minutes with a heat press-forming machine, 150mm long, and a 180mm wide sheet.

[0022] CO₂ The days which 1.0% of test piece weight rate of increase to depend takes were 19 days. When it converts into the days which attain the same weight rate of increase in 0.03% which this is an accelerated test and is terrestrial carbon-dioxide-gas concentration, it is 3500 days, and it is shown that it is effective enough to milkiness by carbon dioxide gas. The days which also take observation of the surface albinism by viewing to generate the milkiness matter partially were ten days, and the days which albinism generates extensively in a test piece were 23 days. If this is also converted into terrestrial days, it will have been 800 days and 3800 days, respectively, and it is shown that albinism is controlled for a long period of time. Moreover, the oxygen index was 31 and fire retardancy was good.

[0023] The SEBS(Mitsubishi Petrochemical SEBS trade name: RABARON 5301C)8 section and the EEA denaturation polysiloxane (Nippon Unicar make trade name: sill graft 310) 2 section which consists of 50% of ethylene-ethyl-acrylate (EEA) components and 50% of vinyl methyl-dimethylpolysiloxane components were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer to the 265% magnesium-hydroxide content polyethylene constituent (MI=0.064, FI=14.8, Nippon Unicar make, trade name:WB-261) 100 of examples section. MI and FI(s) of this kneading object were 0.27 and 40.5, respectively, and workability was good. Moreover, about milkiness tightness and fire retardancy, effectiveness almost equivalent to an example 1 was acquired.

[0024] The SEBS(Mitsubishi Petrochemical SEBS trade name: RABARON 5301C)8 section and the EVA denaturation polysiloxane (Nippon Unicar make trade name: sill graft 150) 2 section which consists of 50% of ethylene-vinyl acetate (EVA) components and 50% of vinyl methyl-dimethylpolysiloxane components were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer to the 365% magnesium-hydroxide content polyethylene constituent (MI=0.064, FI=14.8, Nippon Unicar make, trade name:WB-261) 100 of examples section. MI and FI(s) of this kneading object were 0.26 and 38.8, respectively, and workability was good. Moreover, about milkiness tightness and fire retardancy, effectiveness almost equivalent to an example 1 was acquired.

[0025] The SEBS(Mitsubishi Petrochemical SEBS trade name: RABARON 5301C)8 section was kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer to the 165% magnesium-hydroxide content polyethylene constituent (MI=0.064, FI=14.8, Nippon Unicar make, trade name:WB-261) 100 of examples of a comparison section. MI and FI(s) of this kneading object were 0.18 and 36.3, respectively, and workability was bad and was low at the oxygen index 30. [of fire retardancy]

[0026] The polyethylene denaturation polysiloxane (Nippon Unicar make trade name: sill graft 250) 2 section which consists of 50% of polyethylene components and 50% of vinyl methyl-dimethylpolysiloxane components was kneaded for 10 minutes at 170

degrees C with the Banbury mixer to the 265% magnesium-hydroxide content polyethylene constituent (MI=0.064, FI=14.8, Nippon Unicar make, trade name:WB-261) 100 of examples of a comparison section. MI and FI(s) of this kneading object are 0.078 and 16.8, respectively, workability is bad, and it is CO₂. The days which 1.0% of test piece weight rate of increase to depend takes were ten days, and its milkiness tightness was low.

[0027]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, since the fire-resistant polyolefine system resin constituent of this invention has blended the hydrogenation styrene-butadiene block copolymer and the polyolefine denaturation polysiloxane, in spite of containing a magnesium hydroxide, it excels in milkiness tightness and workability, and fire retardancy is also improved further. Therefore, especially the resin constituent of this invention is an ingredient which gives an insulating layer or a sheath layer, and other various mold goods, such as an electric wire, a cable, etc. with which milkiness tightness and fire retardancy are demanded, with a high moldability.

[Translation done.]